

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—162949

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月27日

G 03 C 7/26

7265—2H

7/34

7265—2H

// C 07 D 257/04

7132—4C

401/12

8214—4C

401/14

8214—4C

403/12

8214—4C

417/12

7431—4C

417/14

7431—4C

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 19 頁)

⑭ ハロゲン化銀カラー写真感光材料

真工業株式会社内

⑮ 特 願 昭57—45809

⑯ 発 明 者 木田修二

⑰ 出 願 昭57(1982)3月20日

日野市さくら町1番地小西六写

⑱ 発 明 者 仲川敏

真工業株式会社内

日野市さくら町1番地小西六写

⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

真工業株式会社内

東京都新宿区西新宿1丁目26番

⑳ 発 明 者 杉田宏

2号

日野市さくら町1番地小西六写

㉑ 代 理 人 桑原義美

最終頁に続く

明 細 書

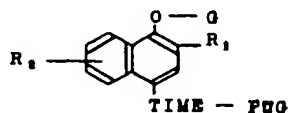
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I) で示される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



(式中Oは水素または現像時、加水分解もしくは分子内求核置換により、上記一般式 (I) で表わされる化合物より離脱しうるプロキソゲン基を表わし、R₁はカルボキシ、スルホ、およびヒドロキシから選ばれる基を少なくとも1つを有する炭素数16以下の有機基を表わし、R₂は水素または水溶性酸性基を表わし、TIMEは上記一般式 (I) で表わされる化合物が発色現像主薬の酸化体と反応することにより、PUOとともに上記一般式 (I) で

表わされる化合物より離脱せしめられ、その後PUOを放出しうるタイミング基を表わし、PUOは写真的に有用な基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、写真的に有用な基を調節しうるタイミングで放出することができる1-ナフトールカブラーに関するものであり、更に詳しくは、発色現像主薬の酸化体との反応性が高く、且つ、カップリング反応により生成するシアン色素のアルカリ流出性が良好な1-ナフトールカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

写真用途に供せられる化合物を利用して、像様に写真的に有用な基を放出せしめる手段としては各種の手段が知られている。例えば、Whitmoreらの米国特許第3,148,062号およびBarrらの米国特許第3,227,554号は、写真用カブラーと酸化された発色現像剤との反応によって写真用カブラーのカップリング位置から現像抑制剤または色素を放出せしめることを開示している。また、Holtz

の米国特許第 3,705,801 号は、カプラーと酸化された発色現像剤との反応後にカプリング位置から漂白抑制剤を放出する写真用カプラーを開示している。

上記、先行技術として開示された方法および使用された化合物は、いずれもこれらの化合物から写真的に有用な基を直接的に放出せしめる方式のものに属している。

しかしながら、このような直接的な放出方法は、写真要素内で起る他の素材による種々の反応との関係において、上記せる写真的に有用な基の放出時間を早めたり遅らせたり調整する必要がある場合とか、または、写真要素内の所定の構成層あるいは位置で、その効果を期待したいために、写真的に有用な基を所定の距離だけ移動させる調整が必要である場合などに限しては、その調整が非常に困難である。

従って、従来技術によりこれを改良しようとするれば、写真的に有用な基を放出する成分を選択することが必要であり、またそのような成分に写真

的に有用な基を結合せしめる手段も検討する必要があるほか、写真的に有用な基そのものの選定も熟慮しなければならないなど、幅広い観点からの検討が肝要になるが、しかしながらこのような調整は前述のような成分あるいは写真的に有用な基に期待されている目的、効果とは矛盾しており、そのため却って所定の目的に関して化合物を選定する自由度を失わさせる結果になる。

一方、これに対して、最近写真的に有用な基を間接的に放出せしめる手段が開示されている。これらの方法は、例えば米国特許第 4,248,962 号に記載されている様に、発色現像主薬の酸化体と反応して、第 1 段階として写真的に有用な基を伴うタイミング基が放出され次いで第 2 段階として、タイミング基が分子内求核置換反応を行って、最終目的物である写真的に有用な基を放出せしめたり、特開昭 56-114946 号に記載されている様に、第 2 段階として、タイミング基が共役鎖に沿った電子移動反応を行って、最終目的物である写真的に有用な基を放出せしめ、これによって写真的に

有用な基による作用効果の時間的調整、あるいは、距離的調整など多くのパラメーターをコントロールするために、広い範囲にわたって調整を可能にしている。この様に写真的に有用な基をタイミング基を介して、写真用カプラーのカプリング位置に置換した化合物は、写真的に有用な基による写真作用効果の出現を種々コントロールできるため、写真的に有用な基を写真用カプラーのカプリング位置に直接置換した化合物よりも、感材設計上極めて有利な化合物である。しかしながらこれらの化合物の多くは写真用カプラーに安定化基を有するため発色現像主薬の酸化体との反応により非アルカリ可溶性の生成物（即ち色素）を像様に生成し、写真要素内に残存するため、通常の非拡散性色画像を利用する感光材料では色相の異なるカプラー含有層へ使用した場合、色漏りを生じ色再現上好ましくないという重大な欠点を有している。又、発色現像主薬の酸化体との反応により生成する色素像を拡散転写させるようなシステムへの適用が不可能であるという欠点を有している。

一方、カプラー成分として、炭素環状カルガニル化合物の如き、発色現像主薬の酸化体との反応により無色の反応生成物を与える化合物も開示されているが、これらは前述したような感光材料中での色漏りの問題がなく有利ではあるが、発色現像主薬の酸化体との反応性が悪く、しかも化合物の保存安定性が悪いという欠点を有しており、実用性に乏しいものであった。

従って本発明の第 1 の目的は、発色現像主薬の酸化体とのカプリング反応性が高く、しかも写真的に有用な基を調節しうるタイミングで放出することのできるシアンカプラーを含有したハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の第 2 の目的は、発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応で形成されるシアン色素の流出性が良好なハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

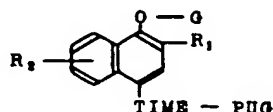
本発明の第 3 の目的は、色相の異なるカプラーと併用しても、現像処理後に色漏りを起さないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の第4の目的は、経時保存性の良好なハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の他の目的は、以下の記述から自ずと理解されよう。

本発明者等は、鋭意研究した結果、下記一般式(I)で示される化合物を含有させたハロゲン化銀カラー写真感光材料によって上記諸目的を達成することができた。

一般式(I)



式中、Gは水素または現像時加水分解もしくは分子内求核置換により、上記一般式(I)で表わされる化合物より離脱しうるブロッキング基を表わし、R1は、カルボキシ、スルホ、およびヒドロキシから選ばれる基を少なくとも1つを有する炭素数16以下の有機基を表わし、塩を形成してもよく、R2は水素または、水溶性酸性基を表わし、

スルホアルキルアミノ基などがある。

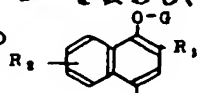
上記タイミング基の一例として、米国特許第4,248,962号、特願昭55-193,537号明細書に開示されている分子内求核置換反応によってPUGを放出するものや、特開昭56-114946号特願昭56-39786号明細書などに開示されている共役鎖にそった電子移動反応によってPUGを放出するものなどが挙げられる。

本発明に有用なTIMEとしては次の一般式(II)、(III)、(IV)で示されるものを包含するが、これらに限定されるものではない。

一般式(II)



式中、Xは、置換基があってもよいベンゼン環またはナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表わす。Yは-O-、-S-、 $-\overset{R_5}{\underset{|}{N}}-$ を表わし、一般式(I)で表わされる化合物の



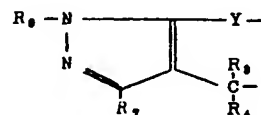
TIMEは上記一般式(I)で表わされる化合物が、結晶現像主薬の酸化体と反応することによりPUGとともに上記一般式(I)で表わされる化合物より離脱せしめられ、その後PUGを放出しうるタイミング基を表わし、PUGは写真的に有用な基を表わす。

R1で表わされる炭素数16以下の有機基としては、カルボキシ、スルホおよびヒドロキシから選ばれる基を少なくとも1つを有するカルバモイル基(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、複素環カルバモイル基など)、スルファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、複素環スルファモイル基など)、アシル基(例えば、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールスルホニル基など)、アリール基、あるいは複素環基などがある。

R2で表わされる水溶性酸性基としては、例えばカルボキシ、スルホ、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキルアミノ基、

(以下、1-ナフトールカブラー基と称す。)のカブリング位に結合しており、R3、R4およびR5は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす。また、 $-\overset{R_5}{\underset{R_4}{\underset{|}{C}}}-$ 基はYに対し、オルト位またはパラ位に置換されており、PUGに含まれるヘテロ原子に結合している。

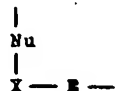
一般式(III)



式中Y、R2、R3は各々一般式(II)と同義である。R4は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホン、アルコキシカルボニル基、複素環残基であり、R5は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、環アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノを有す。また、このタイミング基は、一般式(II)と同様にYでもって一般式(I)で表わされる1-ナフトールカブラー基のカブリング位に、

$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_2 \end{array}$ 基でもって PUG のヘテロ原子に結合する。
次に分子内求核置換反応により PUG を放出する
タイミング基の例を一般式 (IV) で示す。

一般式 (IV)



式中、Nu は電子の豊富な酸素、硫黄又は窒素原子を有している求核基であり、一般式 (I) で表わされる 1-ナフトールカブラー基のカブリング位に結合している。E は、電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基又はチオホスフィニル基を有している求電子基であり、PUG のヘテロ原子と結合している。X は Nu 及び E を立体的に関係づけていて、一般式 (I) で表わされる 1-ナフトールカブラー基から Nu が放出せしめられた後、3 員環ないし 7 員環の形成を伴う分子内求核置換反応を被り、かつそれによって PUG を放出することのできる結合基である。

写真的に有用な基 PUG としては、写真要素内において像状パターンで利用可能にされるような基

ベンズイミダゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾジアゾール基および沃素原子などがある。G で表わされるブロッキング基のうち、加水分解により、離脱しうる代表的な基としては、米国特許第 2,575,182 号同第 2,706,685 号、同第 2,865,748 号並びに同第 4,123,281 号等に記載されたアシル基であり、例えば、脂肪族カルボニル基、芳香族カルボニル基、脂肪族スルホニル基、あるいは芳香族スルホニル基が挙げられる。又、分子内求核置換により離脱しうる代表的な基としては、特開昭 55-53330 号に記載されたものが挙げられる。この様な基は次の一般式で表わすことができる。



式中、E¹ は親電子基を表わし、Nu¹P はアルカリ条件下で求核基に交換される求核基のプレカーサーを表わし、X¹ は Nu¹P が求核基に交換された後、E¹ と、それが結合している 1-ナフトールカブラーの酸素原子との結合を開裂させる分子内求核置換反応が行りうる様に E¹ と Nu¹P を立体的に関係

であるならば、どのような基であってもよい。

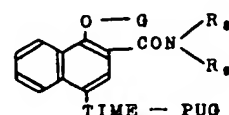
写真的に有用な基の具体的な例を挙げると、例えば現像抑制剤、現像促進剤、漂白抑制剤、漂白促進剤、現像剤、定着剤、ハロゲン化銀溶剤、銀一錯形成剤、硬膜剤、タンニング剤、調色剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学または光学増感剤、減感剤、写真用の色素またはそのプレカーサー、カブラー（例えば、親合カブラー、発色カブラー、現像抑制剤-放出カブラー、すなわち DIR-カブラーなど）などがある。

これら写真的に有用な基の中で最も好ましいものは現像抑制剤であり、その代表的な例としては、米国特許第 3,227,554 号、同第 3,384,657 号、同第 3,615,506 号、同第 3,617,291 号、同第 3,733,201 号および英国特許第 1,450,479 号明細書等に記載されているメルカプトテトラゾール基、セレンテトラゾール基、メルカプトベンゾチアゾール基、セレンベンゾチアゾール基、メルカプトベンゾオキサゾール基、セレンベンゾオキサゾール基、メルカプトベンズイミダゾール基、セレン

づける親合基を表わす。

本発明の目的を達成するために特に好ましい化合物は次の一般式 (V) で示される。

一般式 (V)



式中 G、TIME ならびに PUG は一般式 (I) と同様である。R₁ は沃素または炭素数が 4 以下のアルキル基（例えばメチル、エチル、ブチルなど）を表わし、R₂ は炭素数 12 以下、より好ましくは 8 以下のカルボキシアルキル基、スルホアルキル基あるいはヒドロキシアルキル基（例えば、カルボキシメチル、スルホメチル、カルボキシエチル、スルホエチル、ヒドロキシエチル、スルホ-2-メチルプロピル、スルホ-2,2-ジメチルプロピル、スルホブチル、カルボキシブチル、スルホ-4-エチルブチル、スルホペンチル、4-カルボキシメトキシベンジルなど）、および少なくとも 1 個以上のカルボキシ、スルホ、あるいはヒドロキシ

を直接、または炭素数1~4のアルキレン基（例えば -CO-、-CONH-、-SO₂NH-、-NHCO-、-NHBO₂-、あるいは -O- を介してもよいメチレン、エチレン、ブチレンなど）あるいはフェニレン基を介して有するフェニル基、ナフチル基、あるいは5員もしくは6員の複素環基（例えばフリル基、ピリジル基、チアゾリル基など）を要す。このフェニル基、ナフチル基、あるいは5員もしくは6員の複素環基は更にハロゲン原子（例えば塩素、臭素、炭素など）、ニトロ、シアノ、炭素数1~4のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなど）、炭素数1~4のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなど）、炭素数1~4のアルキルアミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノなど）などによって置換されていてもよい。

また R₁ と R₂ とでカルボキシ、スルホ、あるいはヒドロキシを有する含酸素5員環、6員環を形成してもよい。

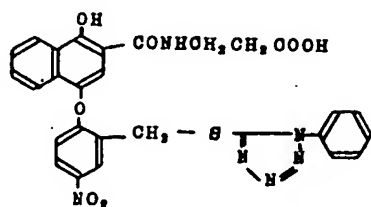
これまでの記述で明らかな様に、本発明の化合物は、発色現像主薬の酸化体との反応性を高めつつ、しかもその反応生成物（即ちシアン色素）をアルカリ可溶性とし、写真要素からの脱出性が付与されている。このことにより、本発明の化合物は、その適用範囲が従来にも増して拡大し、例えば使用量の増加など感材設計上、きわめて有利なものとなった。また、カプラー成分として米国特許第2,979,405号、英国特許第975,939号に記載されている1-ナフトールカプラーの如く、水溶性基とともに安定化基を含有する場合、発色現像主薬の酸化体との反応生成物（即ちシアン色素）は、写真要素中に残存するため、本発明の目的を達成しえないことは、自ずと理解されよう。

以下に本発明の化合物の具体的代表例を示すが、本発明の化合物は、これらに限定されるものではない。

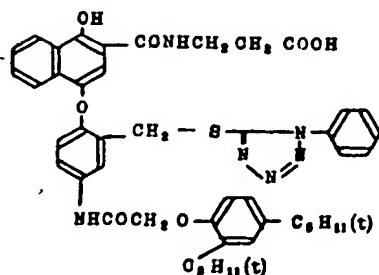
以下省略

(例示化合物)

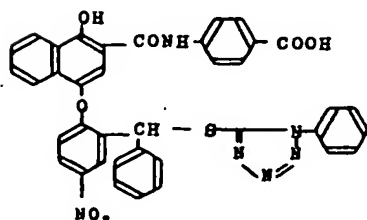
1



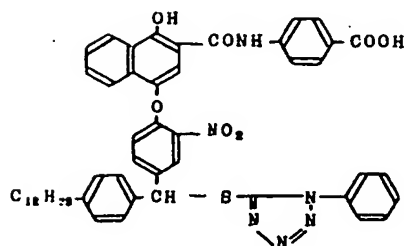
2



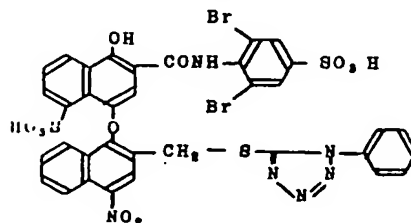
3



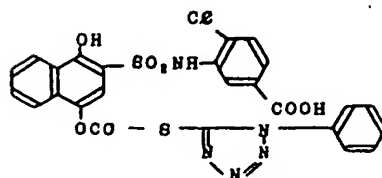
4



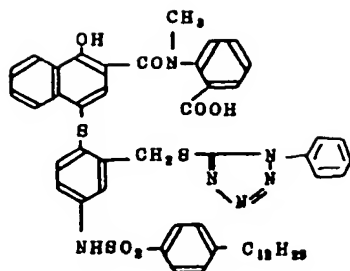
5



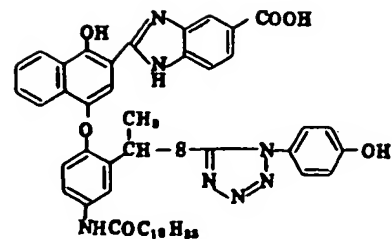
6



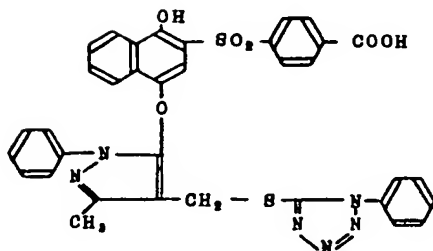
7



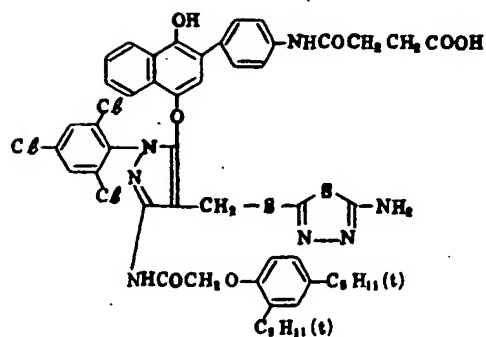
9



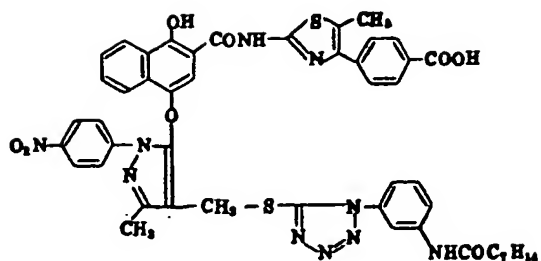
8



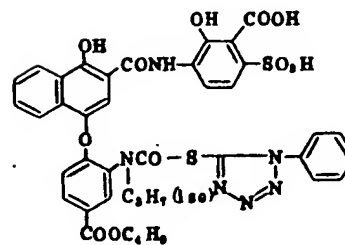
10



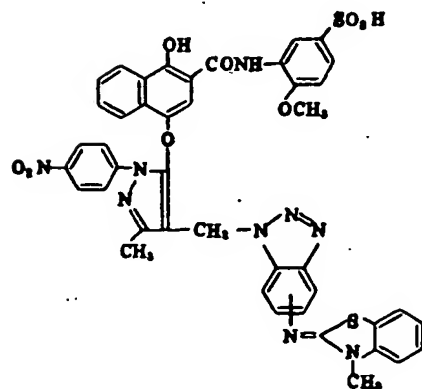
11



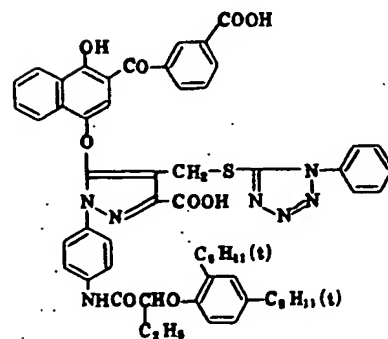
13



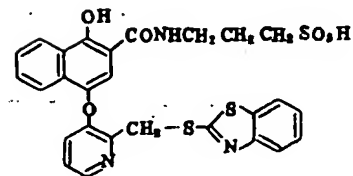
12



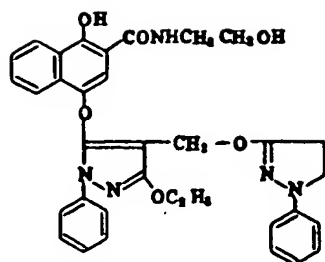
14



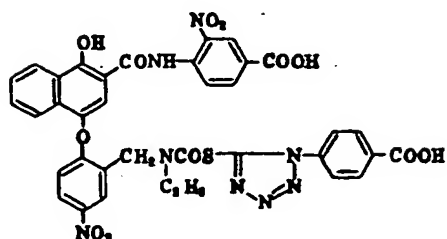
15



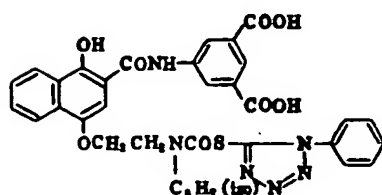
16



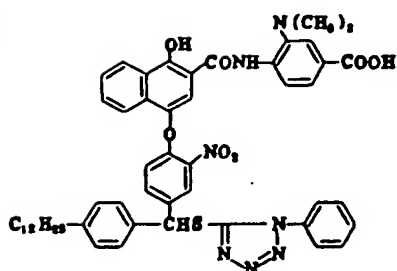
17



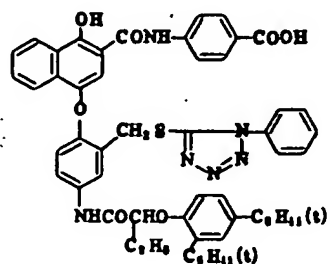
18



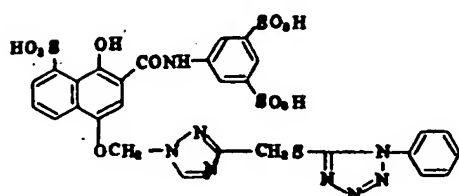
22



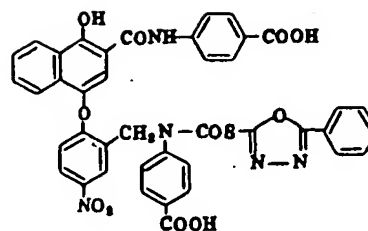
23



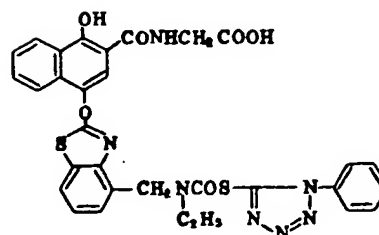
24



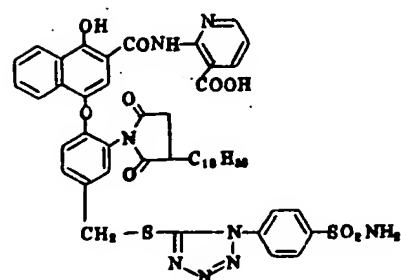
19



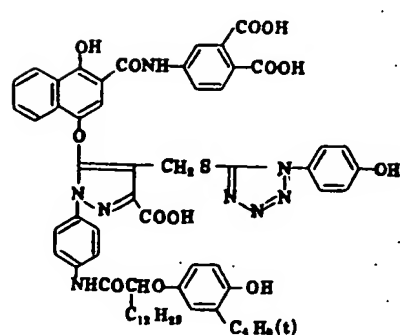
20



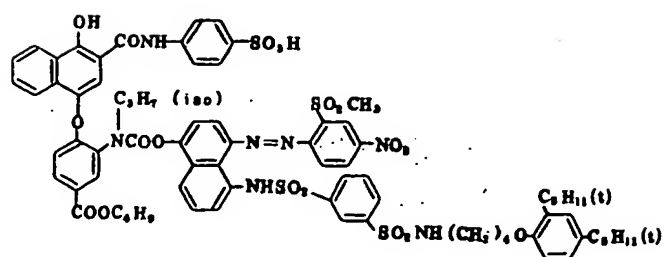
21

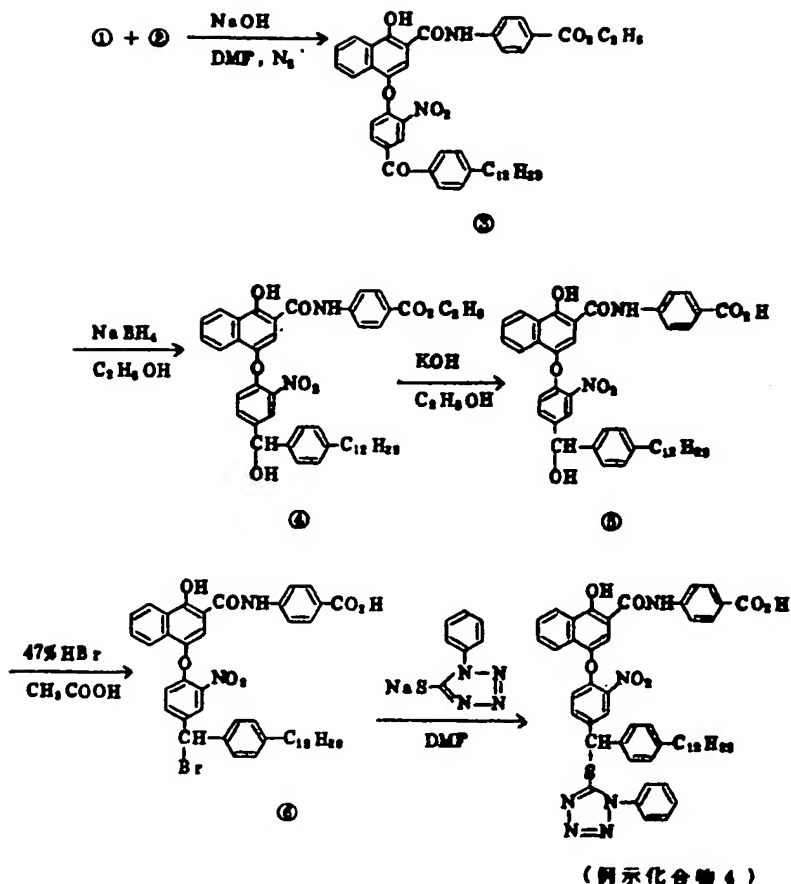


25



26





1) ①の合成

1, 4-ジヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル 42.0 g とパラアミノ安息香酸エチルエステル 24.7 g を 100 ml フラスコ中に入れ、フラスコ内をアスピレーターで吸引しつつ、150 ~ 160℃で2時間反応させた。生成した固体を40%水中で粉砕し、濾過すると黄色固体①が22.5 g 得られた。

2) ②の合成

4-クロロ-3-ニトロ安息香酸 30.2 g を 1, 2-ジクロロエタン 80 ml に懸濁し、五塩化リン 34.5 g を徐々に加えた。2時間還流させた後、室温まで冷却し、ドデシルベンゼン 37.0 g を加えた。これに塩化アルミニウム 30.2 g を徐々に加え、2時間還流した。反応溶液を氷水 500 ml 中にあけ、クロロホルムを加えて有機層を抽出した。この有機層をまず希塩酸溶液、ついで水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、濃縮すると、黒褐色固体②が 58.5 g 得られた。

3) ③の合成

①の22.5 g と②の34.3 g をジメチルホルムアミド 200 ml に溶解し、反応容器中に窒素を通しながら、水酸化ナトリウム 5.3 g を水 15 ml に溶かしたものを加え、30分反応させた。反応溶液を36%塩酸 10 ml を含む氷水 1 l 中に投入すると固体が生成した。固体を濾過し、これをベンゼン-ヘキサンから再結晶して③の29.2 g を得た。

4) ④の合成

③の25 g をエタノール 100 ml に懸濁し、水酸化ナトリウム 1.5 g を徐々に加え、30分攪拌した後、36%塩酸 10 ml を含む氷水 500 ml 中に投入すると固体が析出した。これを濾過し、水洗した後、乾燥した。④が25 g 得られた。

5) ⑤の合成

④25 g をエタノール 100 ml に溶解し、これに水酸化カリウム 11 g を水 20 ml に溶かしたものを加え、5時間攪拌した後、36%塩酸 10 ml を含む氷水 500 ml 中に投入した。析出した固体を濾過し、水洗した後、乾燥した。⑤が22.5 g 得

られた。

6) ⑤の合成

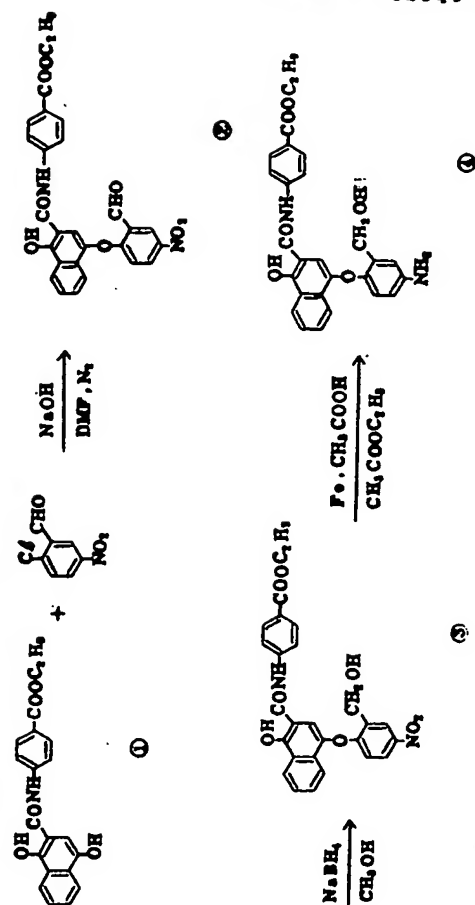
⑤ 22.5 g に酢酸 200 ml を加え、70℃ に加温し、溶解させた。これに 47% 臭化水素酸 13.4 g を酢酸 15 ml と混合したものを徐々に滴下した。75℃ で 2 時間攪拌した。反応中新出した固体を濾集し、酢酸でよく洗った後、ヘキサンで洗い、乾燥した。⑤ が 20.3 g 得られた。

7) 例示化合物 4 の合成

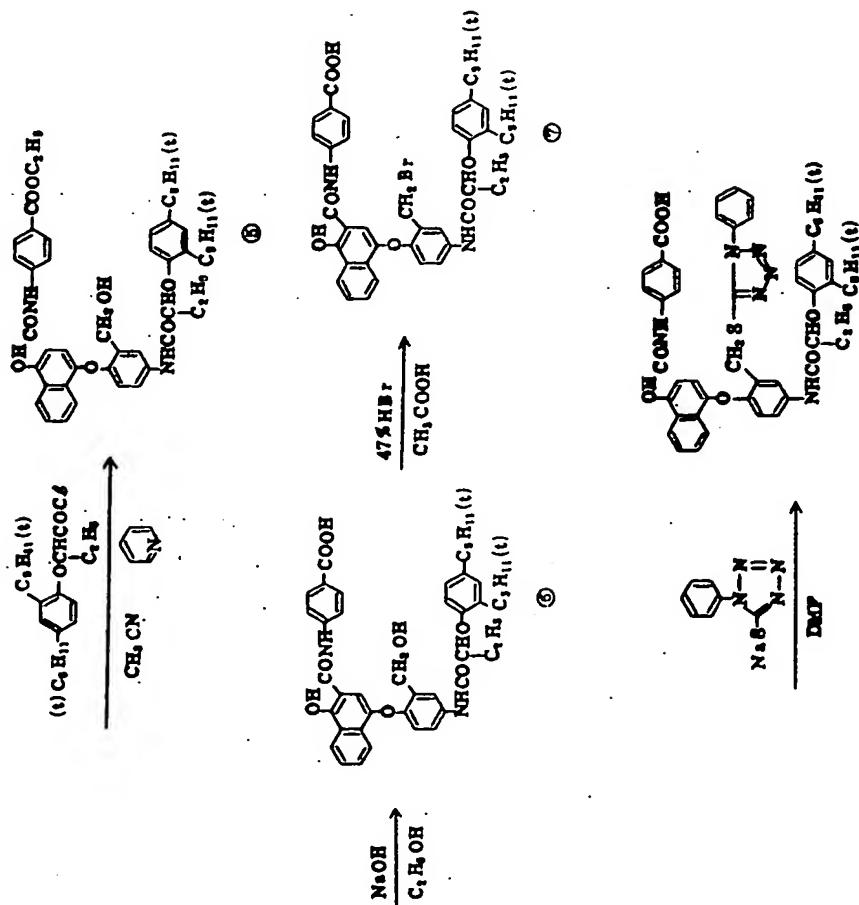
⑥ 20.3 g と 1-フェニル-5-メルカプトチオラゾールのナトリウム塩 5.2 g をジメチルホルムアミド 100 ml に溶解させ、1 時間攪拌した後、氷水 500 ml 中にあけた。得られた固体を濾集し、水洗した後乾燥した。これを酢酸エチル-ヘキサンから再結晶し、例示化合物 4 が 23 g 得られた。融点 176 ~ 178℃ (分解) このものは、元素分析および NMR, FD-Mass より、例示化合物 4 と同定した。

以下空白

合成例 2 例示化合物 23 の合成



以下空白



(例示化合物 23)

1) ②の合成

① 36gと2-クロロ-5-ニトロベンゾアルデヒド19gをジメチルホルムアミド300mlに溶解し、反応容器中に窒素を通しながらこれに水酸化ナトリウム8.2gを水40mlに溶かしたものを加え、室温下1時間反応させた。この反応溶液を36多塩酸20mlを含む氷水2ℓ中に投入すると固体が生成した。固体を濾過し、水洗を行う。これを酢酸エチル300mlにつ煮沸を行い冷却後濾取すると36gの②を得た。

2) ③の合成

② 39gをメタノール400mlに溶解し、これに水酸化ホウ素ナトリウム7.4gを徐々に加え、30分攪拌を行う。この反応溶液を36多塩酸30mlを含む氷水1.5ℓ中に投入すると固体が生成した。固体を濾過し、水洗を行う。これをメタノール400mlとアセトン100mlの混合溶液で煮沸を行い、冷却後濾取すると36gの③を得た。

3) ④の合成

③ 15g、酢酸エチル400ml、酢酸200ml、水40

れを36多塩酸10mlを含む氷水500mlに投入し、析出する固体を濾過、水洗を行い乾燥する。これを酢酸エチル30mlで再結晶を行い、5.5gの④を得た。

6) ⑦の合成

④ 5.5g、酢酸80mlの混合物を70℃に加熱し、これに47多臭化水素酸3.9mlを15分で滴下する。その後1時間、70℃で加熱攪拌を行い、反応混合物を500mlの氷水に投入し、析出する固体を濾過水洗を行い乾燥する。これを、酢酸エチル100mlで再結晶を行い4.9gの⑦を得た。

7) 例示化合物23の合成

⑤ 3.5gと1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールのNa塩1.6gを30mlのジメチルホルムアミドに溶解し、8時間湯浴で加熱する。この反応溶液を200mlの氷水に投入し、析出する固体を濾過、水洗し乾燥する。これを40mlの酢酸エチルで再結晶を行い3.1gの例示化合物23が得られた。融点215～218℃(分解)

このものは元素分析および、NMR、FD-Massに

⑥の混合物を煮沸攪拌し、これに還元鉄16gを加え30分攪拌する。これを熱時、吸引濾過を行い、残渣を100mlの酢酸エチルで洗浄する。得られた反応溶液を炭酸水素ナトリウムで中和し、次いで酢酸エチル溶液を硫酸ナトリウムで乾燥する。酢酸エチルを減圧下留去し、得られた油状物に50mlのベンゼンを加え加熱すると結晶化する。これを濾取し、100mlの酢酸エチルで再結晶を行うと6.7gの④を得た。

4) ⑤の合成

④ 6.7g、ピリジン1.13g、アセトニトリル300mlの混合物に2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブチリルクロライド4.9gを加え1時間煮沸攪拌する。この反応混合物を1.5ℓの氷水に投入し、析出する固体を濾過、水洗を行い、乾燥する。これをメタノール20mlと酢酸エチル20mlの混合溶液で再結晶を行い、7.4gの⑤を得た。

5) ⑥の合成

⑤ 6g、エタノール100mlの混合物に1.6gの水酸化ナトリウムを加え、1時間煮沸攪拌する。こ

より例示化合物23と同定した。

本発明に係る化合物をハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いる際には、PUGの種類により種々の態様が考えられるが、本発明に係る化合物に対する従来技術に適用されている方法と同様の方法を用いることができる。

本発明においてPUGは現像抑制剤が特に好ましく、以下PUGが現像抑制剤の場合について詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

本発明の化合物は、カラーレスカプラーやカラードカプラーと併用し、カプラーと同一乳化物としてハロゲン化銀乳剤層中に添加することもできるし、あるいは独立の乳化物として中間層等の補助層に添加することもできる。本発明の化合物は単独で又は2種以上併用して用いることができる。そして上記本発明の化合物をハロゲン化銀乳剤層に添加する場合の添加量としてはハロゲン化銀1モルに対して本発明の化合物0.01～200モルまでの範囲であり、好ましくは0.05～50モル多量度で

ある。

本発明による化合物は、種々のハロゲン化銀写真感光材料に用いることができ、例えば白黒用、カラー用、髮カラー用等のいずれにも有用でまた一般白黒用、印刷用白黒、Xレイ用、電子線用、高解像力用白黒、一般カラー用、カラーXレイ用、拡散転写型カラー用等種々の用途のハロゲン化銀写真感光材料に適用することができる。

本発明に係る化合物をハロゲン化銀カラー用写真感光材料に適用する場合、公知の2当量、4当量カプラーと併用して使用できる。本発明において使用されるイエローカプラーとしては、開鎖ケトメチレン化合物、例えばビバリルアセトアニリド型、ベンゾイルアセトアニリド型イエローカプラーが用いられる。

また、マゼンタカプラーとしてはピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系等の化合物が用いられる。

マスキングカプラーとしてのカラード・マゼン

タ・カプラーとしては、一般的にはカラーレス・マゼンタ・カプラーの活性点にアリールアゾ基を置換した化合物が用いられる。

更に発色現像主薬の酸化生成物との反応で色害が処理液中に流出していくタイプのカラード・マゼンタ・カプラーも用いることができる。

また、シアンカプラーとしては一般にフェノールまたはナフトール誘導体が用いられる。

上記マスキング・カプラーとしてのカラード・シアン・カプラーとしては、カラーレス・シアン・カプラーの活性点にアリール・アゾ基を置換した化合物が一般的に用いられる。更に発色現像主薬の酸化生成物との反応で色害が処理液中に流出していくタイプのカラード・シアン・カプラーも用いることができる。

また、本発明の写真感光材料には写真特性を向上するために、所謂コンピーティング・カプラーと呼ばれる無色色害を形成するカプラーを含むこともできる。

本発明に用いられるカプラーとしては、特開昭

53-144727号明細書第68～80頁に記載の2当量カプラー及び同第109頁～115頁に記載の4当量カプラーもしくはカラードカプラーが好ましい。

本発明に係る化合物を含む乳剤層または非感光性親水性コロイド層には、還元剤または酸化防止剤、例えば亜硫酸塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等）、重亜硫酸塩（重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等）、ヒドロキシルアミン類（ヒドロキシルアミン、N-メチルヒドロキシルアミン、N-フェニルヒドロキシルアミン等）、スルフィン酸類（フェニルスルフィン酸ナトリウム等）、ヒドラジン類（N,N'-ジメチルヒドラジン等）、レダクトン類（アスコルビン酸等）、ヒドロキシル基を1つ以上有する芳香族炭化水素類（p-アミノフェノール、アルキルヒドロキノン、没食子酸、カテコール、ピロガロール、レゾルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン等）などを併用することができる。

更に、本発明において使用されるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色画像の光感率性を

更に向上させるために、該乳剤層もしくは、その隣接層内にp-アルコキシフェノール類、フェノール性化合物類を添加することができる。

本発明の感光材料の層構成については、通常の減色法で良く原則的には、青感性感光層中に黄色色害を形成するためのイエローカプラーを、緑感性感光層中にマゼンタ色害を形成するためのマゼンタカプラーを、及び赤感性感光層中にシアン色害を形成するためのシアンカプラーを、それぞれ含有している三層が基本的な層構成であり、更に、これら各層のいずれか、あるいは全層を二重あるいは三重層等重層にして、感光材料の発色特性、色再現性、発色色害粒状性等の諸写真特性を改良することができる。

これら基本的な乳剤層の他に、最上層に保護層、層間には中間層、フィルター層、最下層には下引き層、ハレーション防止層等の各層が適切に用いられて、保護、色汚染防止、粒状性向上、色再現向上、膜付向上等を計ることができる。

本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀と

しては塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等の通常のハロゲン化銀写真感光材料に使用される任意のハロゲン化銀が包含される。

上記のハロゲン化銀乳剤は、公知の化学増感剤により増感することができる。化学増感剤としては貴金属増感剤、硫黄増感剤、セレン増感剤及び還元増感剤の単独または併用ができる。

ハロゲン化銀用バインダーとして公知のバインダーが使用される。更に本発明のハロゲン化銀乳剤は、必要に応じて公知の増感色素を用いて分光増感することができる。

上記のハロゲン化銀乳剤には感光材料の製造工程、保存中あるいは処理中の感度低下やカブリの発生のために、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-メチルベンゾチアゾール、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン等の複素環化合物、メルカプト化合物、金属塩類等の種々の化合物を添加することができる。

4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンソルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メトキシ-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、3-アセトアミド-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N,N-ジメチルアニリン、N-エチル-N-β-(β-(β-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル-3-メチル-4-アミノアニリン、N-エチル-N-β-(β-メトキシエトキシ)エチル、3-メチル-4-アミノアニリンや、これらの塩、例えば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンソルホン酸塩等である。また、これらの発色現像液には必要に応じて種々の添加剤を加えることができる。

また、上記乳剤の硬膜処理は、常法に従って実施される。

上記ハロゲン化銀乳剤には、界面活性剤を単独もしくは混合して添加してもよい。この界面活性剤としては塗布助剤、乳化剤、処理液等に対する浸透性の改良剤、消泡剤、帯電防止剤、耐擦着剤、写真特性の改良あるいは物理的性質のコントロールのための各種の活性剤が使用できる。

本発明の感光材料の処理に用いられる発色現像主薬は、現像主薬を含むpHが8以上、好ましくはpHが9~12のアルカリ性水溶液である。この現像主薬としての芳香族第1級アミン現像主薬は芳香族環上に第1級アミノ基を持ち、露光されたハロゲン化銀を現像する能力のある化合物、または、このような化合物を形成する前駆体を意味する。

上記現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、次のものが好ましい例として挙げられる。

4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-

本発明に係る上記カラー感光材料を露光し、発色現像処理後、常法により漂白処理を行なうことができる。この処理は定着と同時でも、また別個でもよい。この処理液は必要に応じて定着剤を加えることにより漂白定着浴とすることもできる。漂白剤としては種々の化合物が用いられ、漂白促進剤をはじめ、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明は、種々の形態のカラー感光材料において実現される。その1つは支持体上に耐拡散性カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層を持つ写真感光材料を芳香族第1級アミン系発色現像主薬を含むアルカリ性現像液で処理して水不溶性ないしは耐拡散性色素を乳剤層中に残すことである。他の1つの形態では支持体上に耐拡散性カプラーと組合ったハロゲン化銀乳剤層を持つ写真感光材料を芳香族第1級アミン系発色現像主薬を含むアルカリ性現像液で処理して水性媒体に可溶にして拡散性の色素を生成せしめ、他の親水性コロイドよりなる受像層に転写せしめる。即ち、拡散転写カ

ラー方式である。

本発明の上記感光材料は、カラーネガティブフィルム、カラーポジティブフィルム、カラー反転フィルム、カラーペーパー等あらゆる種類のカラー感光材料を包含する。

次に本発明を実施例により具体的に説明するがこれにより本発明の実施の態様が何ら限定されるものではない。

実施例-1

下引加工したセルローストリアセテートフィルム支持体上にイエローカブラーとして下記構造の化合物20gをトリクレシルフォスフェート20mlと酢酸エチル60mlに溶解しこれをアルカノールB（アルキルナフタレンスルホネート デュボン社製）の5%水溶液20mlを含む5%ゼラチン水溶液200mlと混合しコロイドミルにかけて乳化分散し乳化物を得た。この分散液を青感性沃具化銀乳剤（6モル%沃化銀含有）1kgに添加し、硬膜剤として1,2-ビス（ビニルスルホニル）エタンの2%水溶液40mlを加え塗布乾燥した。（塗布銀量20

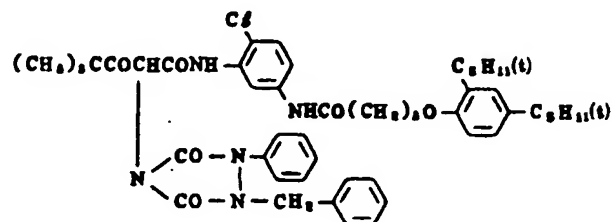
mg/dm²、カブラーモル/Agモル=0.1）

このようにして得られたヘロゲン化銀カラー写真感光材料を試料(1)とする。

試料(1)の乳化分散物中へ、本発明の例示化合物(2)及び(5)を添加し、試料(1)と同様に調整し塗布乾燥した試料を(2)及び(3)とする。

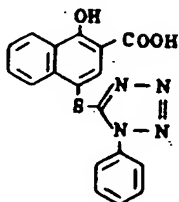
試料(1)の乳化分散物中へ下記の比較化合物(A)、(B)、(C)を添加し、試料(1)と同様に調整し塗布乾燥した試料を(4)、(5)、(6)とする。

イエローカブラー



比色白

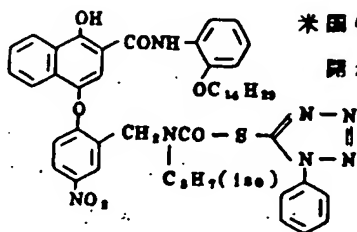
比較 DIR カブラー (A)



米国特許第 3,227,554 号

開示化合物

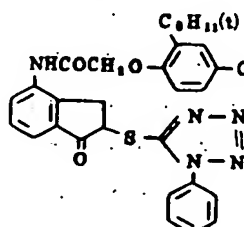
比較 DIR カブラー (B)



米国特許第 4,248,962 号

開示化合物

比較 DIR 化合物 (C)



特開昭 49-77635 号

開示化合物

これらの各試料をインテンシティースケール露光計でウェッジ露光を与えた後、下記の処理工程に従って発色現像処理を行なって表-1の結果を得た。

【処理工程】	(38℃)	処理時間
発色現像		3分15秒
漂白		6分30秒
水洗		3分15秒
定着		6分30秒
水洗		3分15秒
安定落		1分30秒

各処理工程において使用した処理液組成は、下記の如くであった。

【発色現像液組成】

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン	
硫酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシアミンH ₂ 硫酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g

臭化ナトリウム 1.3 g
 ニトリロトリ酢酸 3 ナトリウム塩
 (1水塩) 2.5 g
 水酸化カリウム 1.0 g
 水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムを用いてpH 10.0に調整する。

〔漂白液組成〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄
 アンモニウム塩 100.0 g
 エチレンジアミンテトラ酢酸 2
 アンモニウム塩 10.0 g
 臭化アンモニウム 150.0 g
 水酢酸 10.0 ml
 水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH 6.0に調整する。

〔定着液組成〕

チオ硫酸アンモニウム
 (50多水溶液) 162 ml
 無水亜硫酸ナトリウム 12.4 g
 水を加えて1ℓとし、酢酸を用いて

pH 6.5に調整する。

〔安定化液組成〕

ホルマリン(37多水溶液) 5.0 ml
 コニダックス
 (小西六写真工業製) 7.5 ml
 水を加えて1ℓとする。

尚、表-1の感度値は試料-(1)の感度を100とした時の相対感度値で示した。又色濁り値についてはBlue濃度が1.0を与えた時のRed濃度の百分率値で示した。

表-1

試料 No	化合物	DIR添加量 (モル/Agモル×100)	S	r_s	r_{og}	色濁り (%)
1	対 照	—	100	2.05	0.15	5
2	例示化合物2	0.3	85	0.80	0.08	5
3	例示化合物5	0.3	82	0.76	0.07	5
4	比較化合物A	2.0	73	0.77	0.07	6
5	比較化合物B	0.5	85	0.80	0.08	12
6	比較化合物C	1.0	77	0.76	0.07	6

表-1より本発明のDIRカプラーは、従来の比較化合物に比して少量の添加量でガンマー調整が可能であり、生成するシアン色素による色濁りがなく良好であることが理解される。

次に同じ試料を60℃、80多RH中へ3日間保存後、同時に露光を与えて同様の現像処理を行った結果を第2表に示す。尚、感度の値は未処理の試料(1)を100とした時の相対値で示した。

表-2

試料 No	化合物	DIR添加量 (モル/Agモル×100)	S	r_s	r_{og}
1	対 照	—	97	2.00	0.16
2	例示化合物2	0.3	83	0.75	0.09
3	例示化合物5	0.3	82	0.73	0.08
4	比較化合物A	2.0	56	0.60	0.05
5	比較化合物B	0.5	83	0.77	0.08
6	比較化合物C	1.0	40	0.50	0.05

表-2より比較化合物A及びCは60℃、80多RH中3日で著しく減感軟調化が起り化合物が分解していることを示すが、本発明の化合物及び比較化合物BとDはこのような保存条件にも、ほとんど変化が無く極めて安定なことが判る。

実施例-2

ハレーション防止層を有するトリアセートフィルムベース上にマゼンタカプラーとして下記化合物15gをトリクレシルフォスフェート15gと酢酸エチル45mlで溶解し、実施例-1と同様に乳化物を得た。この分散液を濃感性灰臭化銀乳剤(6モル多灰化銀含有)1kgに添加し実施例-1と同様に硬膜剤を添加し塗布乾燥した。

こうして得られたハロゲン化銀カラー感光材料を試料(7)とする。試料(7)の乳化分散物中に本発明の例示化合物(19)及び(20)を添加したものを試料(18)及び(19)とする。試料(7)の乳化分散物中比較化合物(4)、(5)、(6)を添加し試料(7)と同様に調製し塗布乾燥した試料を(10)、(11)、(12)とする。

以上の試料に実施例-1と同様に露光処理を施

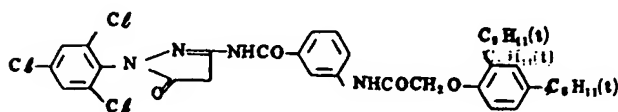
した結果を表-3に示す。

表 - 3

試料 No.	化合物	添加量 (モル/Δgモル×100)	S	T_s	Fog	色濁り (%)
7	対 照	—	100	2.10	0.17	12
8	例示化合物 19	0.5	82	0.75	0.10	12
9	例示化合物 30	0.3	83	0.78	0.09	12
10	比較化合物 D	3.0	70	0.72	0.10	13
11	比較化合物 E	0.6	80	0.73	0.10	20
12	比較化合物 F	0.6	82	0.74	0.10	21

尚表-3中の色濁り値はGreen濃度が1.0の処のRed濃度の百分率値で示した。

マゼンタカラー



比較化合物 - F

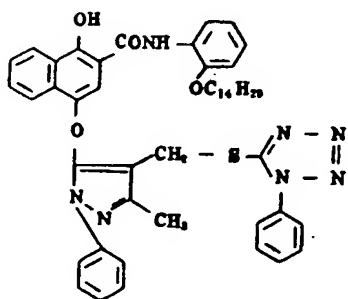
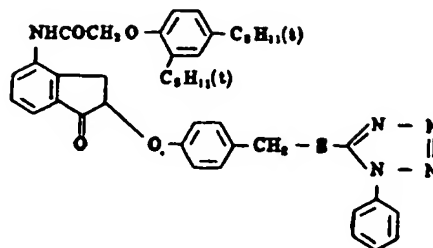


表-3より本発明の化合物は比較化合物 (D) (E) に対し少量添加で露光コントロールが可能であり、比較化合物 (D) 及び (E) は色濁りが大きいが本発明化合物は色濁りがなく良好であることが判る。

次に同じ試料を実施例-1と同様に60℃80% RH 中へ3日間保存後、実施例-1と同様に露光処理を行った結果を表4表に示す。尚表中の感度は未処理の試料(7)を100とした時の相対感度値で示した。

以下空白

比較化合物 - D (特開昭56-114946号開示化合物)



比較化合物 - E (特開昭56-114946号開示化合物)

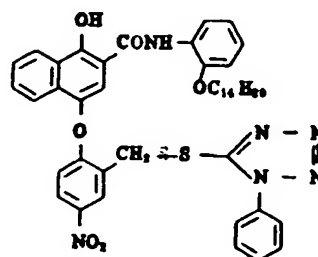


表 - 4

試料 No.	化合物	添加量 (モル/Δgモル×100)	S	T_s	Fog
7	対 照	—	92	2.00	0.19
8	例示化合物 19	0.5	80	0.73	0.10
9	例示化合物 30	0.3	80	0.75	0.09
10	比較化合物 D	3.0	72	0.70	0.09
11	比較化合物 E	0.6	78	0.72	0.11
12	比較化合物 F	0.6	78	0.72	0.11

表-4より本発明の化合物は60℃80%RH 保存でも安定であることがわかる。

次に上記で得られた試料7~12を露色光でウェッジ露光し、実施例-1と同様の露光処理を行ない、これを露色光にて色像の鋭状値をRMS (Root mean square) 法で測定した。濃度0.7に於けるRMS鋭状値の結果を表5表に示した。

一方、試料7~12に空間周波数が3本/mmから

表 - 5

試料 No.	化 合 物	添 加 量 (モル/Agモル×100)	T ₀	RMS	MTF (%)	
					10本/mm	30本/mm
7	対 照	—	1.80	78	100	65
8	例示化合物 19	0.5	0.73	40	121	98
9	例示化合物 30	0.3	0.72	41	118	100
10	比較化合物 E	3.0	0.68	48	102	70
11	比較化合物 F	0.6	0.70	48	115	95
12	比較化合物 G	0.6	0.71	46	114	96

表-5より各試料が各々同一の階調を得た時、
本発明の化合物は比較化合物に比べ鋭状性、鮮鋭
性共優れてることが判る。

以下空白

100本/mm までの範囲で変化させたウェッジを介
して緑色光で露光し、実施例-1と同様の方法で
現像処理し、得られた色像を緑色光にてMTF

(Modulation Transfer Function)を求め、空間
周波数が10本/mmおよび30本/mmでのMTFの値を比
較し、鮮鋭性の改良効果を開いた結果を表-5に
示した。

RMS値は、円形定査口径が25μのマイクロテンシ
トメーターで走査した時に生ずる濃度値の変動の
標準偏差の1000倍値を記入した。

MTF値は、スリット巾が縦300μ、横2μの巾の
スリッターで濃度測定を行ない入力に対する解像
力を百分率値で示した。

以下空白

実施例-3

透明なトリアセテートフィルムベース上に下記
の順序で重層塗布を行なって、下記の試料13~17
を作成した。

第1層：赤感性乳剤層

シアンカプラーとして、1-ヒドロキシ-N-
[4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブ
チル]-2-ナフトアミド10.6gをトリクレジル
フォスフェート11mlと酢酸エチル30mlに溶解し、
実施例-1と同様に乳化物を得た。

しかるのち、この分散液を赤感性沃臭化銀乳剤
(6モル当の沃臭化銀を含有)1kgに添加し、硬
膜剤として、1,2-ビス-(ビニルスルホニル)
エタンの2%溶液(水とメタノールの混合比は1
対1)40mlを加え、塗布乾燥した。この時の塗布
量は20mg/dm²で、又カプラーモル/Agモル=0.1であった。

第2層：中間層

セラチン0.5g/dm² および2,5-ジ-tert-
オクタルハイドロキノン0.1g/dm²を含有するセラ

チン中間層を塗布した。

第3層：緑感性乳剤層

マゼンタカプラーとして、実施例-2で用いた
カプラー15gをトリクレジルフォスフェート15g
と酢酸エチル45mlで溶解し、実施例-1と同様の
方法で乳化物を得た。この乳化物を緑感性沃臭化
銀乳剤(6モル当の沃臭化銀を含有)1kgに添加し、
硬膜剤を添加し塗布乾燥した。この時の塗布量は
20mg/dm²で又カプラーモル/Agモル=0.1であった。
第4層：保護層

セラチン0.5g/dm²を含有するセラチン層を塗布
した。

このようにして得られた試料を試料-(13)とし、
試料-(13)の第3層のオイル成分中へ本発明の例示
化合物(19)および(24)を添加し試料を(14)および(15)
とした。試料(13)の第3層目のオイル成分中へ比
較化合物(10)を添加した試料を(16)、(17)とした。

尚T₀(緑感性層のガンマー)が略して同一にな
るように現像抑制剤放出置化合物の添加量を調節
した。このようにして得られた試料(13)~(17)を

尚赤感層への IIE は次のようにして算出した。赤感層は本来 $D=2.0$ になるように均一露光されているが、インターイメージ効果により緑感性層で現像される濃度に応じて赤感性層の現像が抑制されて赤色光濃度が減少する割合で示される。緑色光濃度が最大の時の赤色光濃度を D_1 とすると、インターイメージの強さは $(\frac{2.0-D_1}{2.0} \times 100)$ で表わすことができる。即ち、この値が大きい程インターイメージ効果が強く色再現性が向上する。

白虎 義美

試料 No.	化合物	添加量 (モル/Agモル×100)	γ ₀	η _{sp} /c (dl/g)
13	対照	—	1.80	5
14	例示化合物 3	0.4	0.86	20
15	例示化合物 24	0.4	0.83	19
16	比較化合物 A	2.0	0.80	10
17	比較化合物 B	0.6	0.78	18

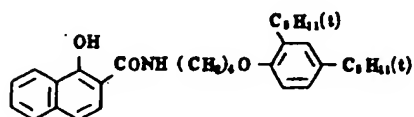
實施例一4

下記構造のシアンカプラー-10gをトリクレジル
フォスフェート10mlと酢酸エチル30mlに溶解し、
実施例-1と同様に分散し、同一のヘロゲン化銀
乳剤中へ添加し塗布して得られた試料を(18)とし
た。

一、方試料 (18) の乳化分散物中へ本発明の化合物

(5) (9) を 0.3 モル / Ag モル $\times 100$ 併用した試料を (19) (20) として、実施例 - 1 と同様に露光現像処理した結晶、本発明の化合物を用いた試料 (19) (20) は良好な階調調整効果を示した。

シアノカブラー製造



代理人：桑原鐵英

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 植村盛人
日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑧発 明 者 来住賢一
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内

手 続 補 正 書

昭和58年6月20日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第 45809 号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 川 本 信 彦

4. 代理人

〒 191

居 所 東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 桑 原 義 美

5. 補正命令の日付

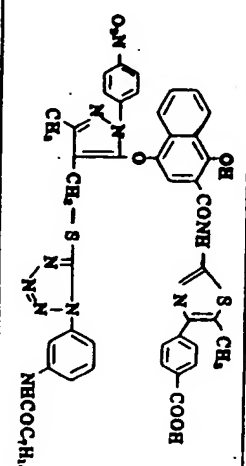
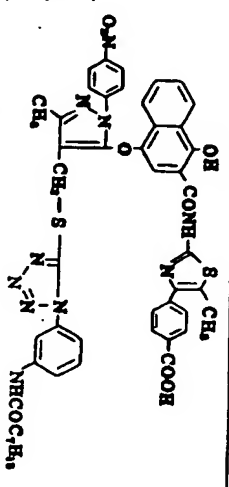
(自 発)

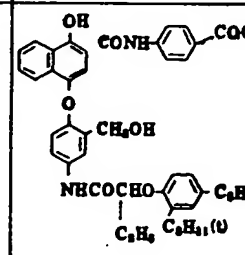
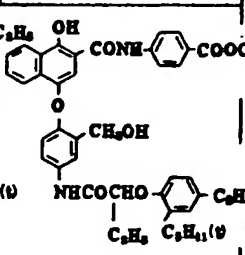
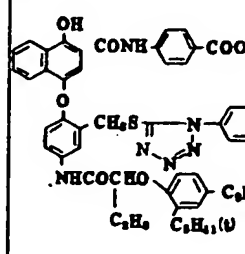
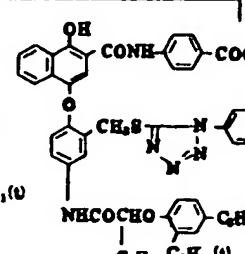
6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 発明の詳細な説明を次の如く補正する。

頁	行	補 正 前	補 正 後
10	10	スルホン	スルホニル基
12	7	プレカーサー	プレカーサー
21	例示11		

頁	行	補 正 前	補 正 後
36	①		
37	例示23		
48	5~7	3-メチル-4-アミノ- -N-エチル-N-β- メトキシエチル-4-ア ミノ-N,N-ジエチル アニリン	3-メチル-4-アミノ -N-エチル-N-β- メトキシエチルアニリン
57	4	BとDは	Bは

頁	行	補 正 前	補 正 後												
63	第 5 表	<table><tr><td>10</td><td>比較化合物 E</td></tr><tr><td>11</td><td>比較化合物 F</td></tr><tr><td>12</td><td>比較化合物 G</td></tr></table>	10	比較化合物 E	11	比較化合物 F	12	比較化合物 G	<table><tr><td>10</td><td>比較化合物 D</td></tr><tr><td>11</td><td>比較化合物 E</td></tr><tr><td>12</td><td>比較化合物 F</td></tr></table>	10	比較化合物 D	11	比較化合物 E	12	比較化合物 F
10	比較化合物 E														
11	比較化合物 F														
12	比較化合物 G														
10	比較化合物 D														
11	比較化合物 E														
12	比較化合物 F														

昭 62. 7. 20 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 45809 号 (特開 昭 58-162949 号, 昭和 58 年 9 月 27 日 発行 公開特許公報 58-1630 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (2)

昭和 62 年 4 月 17 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第45809号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称(127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵 生

通 路 先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

自 発

方式

5. 補正の対象

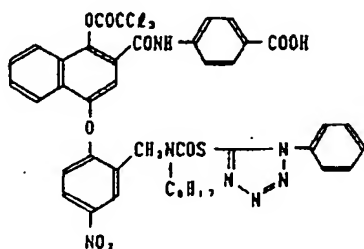
明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

明細書「発明の詳細な説明」の欄について下記のように訂正します。

1) 第29頁化合物34を次のように訂正

34



2) 第38頁第9行目

「300μlにつ」→「300μlにて」